

CURABLE COMPOSITION

Patent Number: JP5287189
Publication date: 1993-11-02
Inventor(s): IWAKIRI HIROSHI; others: 02
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5287189
Application Number: JP19920084035 19920406
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L71/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide the curable composition having a low viscosity, good in workability, and useful for sealants, adhesives, etc., which comprises a reactive silicon group-containing oxyalkylene polymer and an oxyalkylene polymer having a specific number-average mol.wt. and a specified mol.wt. distribution.
CONSTITUTION:The objective curable composition comprises (A) an oxyalkylene polymer containing at least one reactive silicon group in the molecule and prepared by reacting an oxypropylene polymer having allyl ether groups at the molecular ends in an amount of 97% of the whole molecular ends and having an average mol.wt. of approximately 8000 with methyldimethoxysilane in a chloroplatinic acid catalyst solution and (B) an oxyalkylene polymer having a number-average mol.wt. of ≥ 3000 and a mol.wt. distribution Mw/Mn (weight-average mol.wt./number-average mol. wt.) of ≤ 1.5 . The curable composition has good workability owing to its viscosity, and gives cured products permitting to be coated with alkyd coatings under ordinary conditions and subsequently dried, and can form good alkyd coating films.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287189

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 71/02

識別記号

L Q E

庁内整理番号

9167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-84035

(22)出願日 平成4年(1992)4月6日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 岩切 浩

高砂市高砂町沖浜町4番2棟12号

(72)発明者 藤田 雅幸

高砂市高砂町沖浜町2番63号

(72)発明者 長谷川 敬

加古川市西神吉町大国642-2

(74)代理人 弁理士 葛田 瑋子 (外2名)

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有するオキシアルキレン系重合体、および

(B) 数平均分子量が3,000以上であり、かつMw/Mnが1.5以下であるオキシアルキレン系重合体、を含有してなる。

【効果】 本発明の硬化性組成物は、粘度が低いため作業性が良い。また、本発明の硬化性組成物から得られる硬化物は、その上に通常条件でアルキッド系塗料を塗装して乾燥させることができ、良好なアルキッド系塗料塗膜を形成することができ、また可塑化効果もすぐれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有するオキシアルキレン系重合体、および (B) 数平均分子量が3,000以上であり、かつ M_w/M_n が1.5以下であるオキシアルキレン系重合体を含有してなる硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を有するオキシアルキレン系重合体と高分子量のオキシアルキレン系重合体とを含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体は、室温硬化性シリコンゴムのように室温で空気中の湿気などによっても硬化し、ゴム状物を与える重合体である。この硬化物は優れた伸び特性、強度、接着性などを有するため、シーラント、接着剤などの用途に使用されている。

【0003】この反応性ケイ素基含有オキシアルキレン系重合体が有する特徴の1つとして、主鎖がオキシアルキレン系重合体であるため、シリコンゴムと比較して、硬化物の表面に一般に使用されるほとんどの塗料を塗装できるという利点がある。（シリコンゴムの場合には表面が撥水撥油性であり、塗料を塗装することは実際には不可能である。）ところが、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体を用いた硬化物でも、その上にアルキッド系塗料を塗装した場合、塗膜の乾燥性が悪く、前記硬化物に該塗料を使用するのが實際上困難であるという問題があった。

【0004】本発明者らはこのアルキッド系塗料の乾燥性の悪化の原因について検討を重ねた結果、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体を含有する硬化性組成物に可塑剤が添加されている場合に乾燥性が悪化することを見出した。組成物の粘度低下や硬化物の引張特性の改善には可塑剤を使用するのが簡便な方法であるので、本発明者らはアルキッド系塗料の乾燥性を悪化さ

せない可塑剤を探索した結果、可塑剤としてオキシアルキレン系重合体を使用すると上記問題が改善されることを見出した（特開平1-279958号）。

【0005】本発明者らはさらにアルキッド系塗料の乾燥性を改善する可塑剤を探索した結果、高分子量でかつ分子量分布の狭いオキシアルキレン系重合体を可塑剤として用いると乾燥性が改善されることを見出した。

【0006】

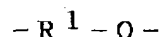
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の硬化性組成物は、(A) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を含有するオキシアルキレン系重合体、および (B) 数平均分子量が3,000以上であり、かつ M_w/M_n （重量平均分子量/数平均分子量）が1.5以下であるオキシアルキレン系重合体を含有してなる。

【0007】本発明においては、1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体（以下、オキシアルキレン系重合体（A）ともいう）が用いられる。

【0008】このオキシアルキレン系重合体（A）は、特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報などに提案されている重合体である。

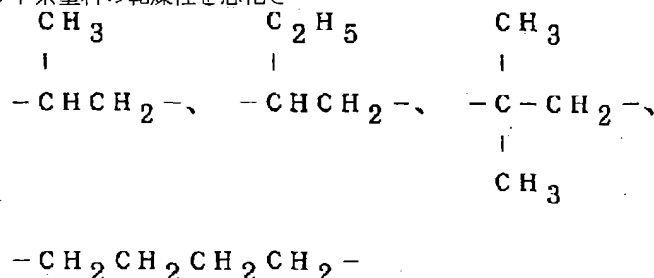
【0009】オキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖は、本質的に、一般式

【化1】



（式中、 R^1 は2価の炭化水素基であるが、その大部分が炭素数3または4のアルキレン基であるとき最も好ましい。）で示される繰返し単位を有するものであるのが好ましい。 R^1 の具体例としては、

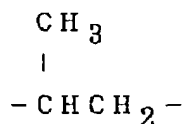
【化2】



などが挙げられる。前記オキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっているもよいし、2種以上の繰返し単位からなっているもよい

が、 R^1 としては、とくに

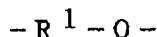
【化3】



が好ましい。

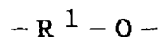
【0010】また、オキシアルキレン系重合体 (A) の主鎖は、一般式

【化4】



で示される繰返し単位のみからなっているもよいが、他の繰返し単位などを含有しているもよい。他の繰返し単位などを含有する場合には、一般式

【化5】

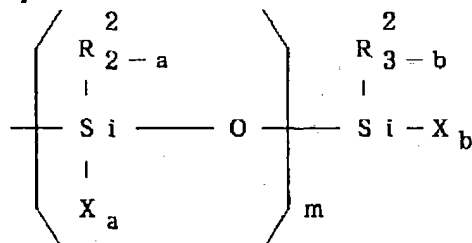


で示される繰返し単位が、重合体中に60% (重量%、以下同様) 以上、さらには80%以上存在するのが好ましい。

【0011】オキシアルキレン系重合体 (A) におけるシロキサン結合を形成することによって架橋および (または) 重合しうる反応性ケイ素基はよく知られた官能基であり、室温においても架橋しうるという特徴を有している。この反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば下記一般式【化6】で表わされる基が挙げられる。

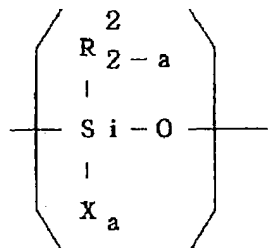
【0012】

【化6】



【式中、R²は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基で、(m(2-a)+3-b)個のR²は異なっているもよい。Xは水酸基または加水分解性基であり、(ma+b)個のXは異なっているもよい。aは0、1または2を、bは0、1、2または3をそれぞれ示し、かつ(ma+b) ≥ 1であり、mは0~19の整数である。m個の

【化7】

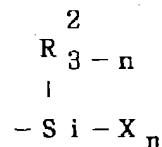


におけるaは異なっているもよい。】上記一般式【化6】で表わされる反応性ケイ素基のうちでは、経済的な

どの点から下記一般式【化8】で表わされる基が好ましい。

【0013】

【化8】



(式中、R²は前記に同じ、nは1、2または3を示す。) 上記一般式【化6】におけるXの1種である加水分解性基の具体例としては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドであるという点からメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。

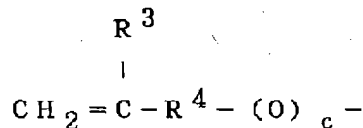
【0014】また、一般式【化6】におけるR²の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基や、(R')₃SiO- (ここで、R'はメチル基、フェニル基などの炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基で、3個のR'は異なっているもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基などが挙げられる。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

【0015】オキシアルキレン系重合体 (A) 中の反応性ケイ素基の個数は、1分子当たり1個以上あればよいが、十分な硬化性を得るという点からすると、平均1.1以上、さらには1.5~4個が好ましい。また、反応性ケイ素基はオキシアルキレン系重合体 (A) の分子鎖末端に存在するのが好ましい。

【0016】オキシアルキレン系重合体 (A) の数平均分子量は3,000~30,000のものが好ましく、6,000~15,000のものがさらに好ましい。オキシアルキレン系重合体 (A) は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0017】オキシアルキレン系重合体 (A) は、たとえば、上記一般式【化6】で表わされる基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物と、一般式

【化9】



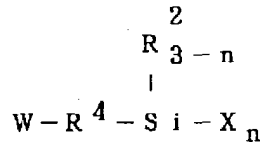
(式中、R³は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基、R⁴は炭素数1~20の2価の有機基、cは0または1である。) で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体とを、白金化合物などのV I I族遷移金属化合物を触媒として付加反応させるなどの

方法により製造される。

【0018】オキシアルキレン系重合体(A)を製造する前記以外の方法としては、例えば、以下の①～③の方法などが具体的に挙げられるが、本発明ではこれらの方法に限定されるものではない。

【0019】①水酸基末端オキシアルキレン系重合体に、トルエンジイソシアネートのようなポリイソシアネート化合物を反応させて、イソシアネート基末端オキシアルキレン系重合体とし、そののちこのイソシアネート基に、一般式

【化10】

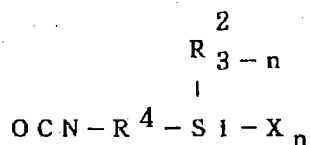


(式中、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、または1級もしくは2級のアミノ基などの活性水素含有基であり、n、R²、R⁴およびXはそれぞれ前記に同じ。)で示されるシリコン化合物のW基を反応させる方法。

【0020】②一般式【化9】で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体のオレフィン基に、Wがメルカプト基である一般式【化10】で示されるシリコン化合物のメルカプト基を付加反応させる方法。

【0021】③水酸基末端オキシアルキレン系重合体の水酸基に、一般式

【化11】



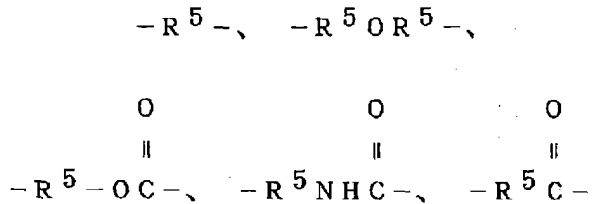
(式中、R²、R⁴、Xおよびnはそれぞれ前記に同じ。)で表わされる化合物を反応させる方法。

【0022】前記一般式【化6】で示される基に水素原子が結合したヒドロシリル化合物と、一般式【化9】で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体とを反応させる方法において、それらを反応させたのち、一部または全部のX基をさらに他の加水分解性基または水酸基に変換してもよい。たとえば、X基がハロゲン原子、水素原子の場合には、これらの基をアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、水酸基などに変換して使用するのが好ましい。

【0023】一般式【化9】において、R³は水素原子または炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であるが、水素原子または炭化水素基であるのが好ましく、とくに水素原子であるのが好ましい。

【0024】また、前記R⁴は、炭素数1～20の2価の有機基であるが、

【化12】



(式中、R⁵は炭素数1～10の2価の炭化水素基。)などであるのが好ましく、とくにメチレン基であるのが好ましい。

【0025】一般式【化9】で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体の具体的製造法としては、たとえば特開昭54-6097号公報に開示されているように、たとえばオキシアルキレン系重合体の末端水酸基と不飽和基を有する化合物とを反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させて製造する方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法、などが例示されうる。

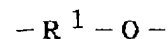
【0026】前記オキシアルキレン系重合体(A)とともに本発明の組成物には数平均分子量が3,000以上でかつMw/Mnが1.5以下であるオキシアルキレン系重合体(以下、高分子量オキシアルキレン系重合体(B)ともいう)を用いる。

【0027】本発明に用いる高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の数平均分子量は3,000以上であるが、好ましくは6,000以上である。数平均分子量が3,000未満の場合、硬化物にアルキッド系塗料を塗装したときの塗膜の乾燥性(硬化性)が悪くなる傾向にある。

【0028】本明細書にいうアルキッド系塗料が塗装される硬化物とは、組成物が完全に硬化して所定の特性を出すものに限定されるものではなく、施工後硬化途中であっても塗料を塗装しうるものをも含む概念である。

【0029】前記高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の主鎖は、オキシアルキレン系重合体(A)の場合と同様、本質的に、すなわち主鎖を構成する単量体単位の60%以上、好ましくは80%以上が、一般式

【化13】



(式中、R¹は前記に同じ。)で示されるものであるのが、オキシアルキレン系重合体(A)との相溶性がよく、粘度低下効果に優れている。また、硬化物の低弾性率化、高伸び化などの点からも好ましい。さらに、分子末端の数が少ないか、または分子末端に水酸基の少ないものが、組成物の低粘度化を図ることができるとともに硬化物の上に塗装されたアルキッド系塗料の乾燥性がよ

くなるという点から好ましく、分子末端に実質的に水酸基を含有しないものがさらに好ましい。同様の理由から、末端がアルキルエーテル基、アリルエーテル基、アリールエーテル基などになっているものがより好ましい。

【0030】さらに、数平均分子量1,000以下の成分の割合が10% (GPC (ゲル浸透クロマトグラフィ) 法により測定した値からの割合、以下同様) 以下のものが、アルキッド系塗料の乾燥性がよくなるため好ましく、5%以下であるのがことに好ましい。

【0031】また、高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の分子量は、分布の狭いもの、すなわち M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量) が小さいものの方が、組成物の低粘度化を図ることができるとともに硬化物の上に塗装されたアルキッド系塗料の乾燥性がよくなるという点から好ましい。本発明に用いる高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の M_w/M_n は1.5以下であり、1.3以下が好ましい。分子量や分子量分布はGPC法により測定される。

【0032】また、高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の室温(23℃)における粘度が80ポイズ以下であるのが、組成物の可塑化効果を高める上から好ましい。より好ましくは50ポイズ以下である。すなわち、可塑剤としての効果は分子量が低い方が好ましく、アルキッド系塗料の乾燥性からは分子量が高い方が好ましいのであるが、本発明の(B)成分は分子量分布の広いものに比較し、分子量が高いにもかかわらず可塑剤としての効果が大きいのである。

【0033】このような高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の具体例としては、たとえば、数平均分子量が3,000以上でかつ M_w/M_n が1.5以下であるポリオキシプロピレングリコール、該ポリオキシプロピレングリコールの片末端、好ましくは両末端がアルキルエーテル結合、アルキルフェニルエーテル結合、アルケニルエーテル結合、アリルエーテル結合などにより水酸基が封鎖されているもの、ウレタン結合、エステル結合、尿素結合、アミド結合、カーボネート結合などの結合によりアルキル基、アリール基、アルケニル基などの基で水酸基が封鎖されているものなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】高分子量で分子量分布が狭い(M_w/M_n が小さい)オキシアルキレン系重合体は、オキシアルキレンの通常の重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)やこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることは困難であるが、特開昭61-197631

号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号等に記載された方法により得ることができる。

【0035】前記高分子量オキシアルキレン系重合体(B)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。なお、それら高分子量オキシアルキレン系重合体(B)は、オキシアルキレン系重合体(A)製造時に溶剤として配合しておいてもよい。

【0036】前記高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の使用量は、オキシアルキレン系重合体(A)100部(重量部、以下同様)に対して10~500部が好ましく、20~200部がさらに好ましい。該量が10部未満になると可塑化効果が小さく、硬化物の低弾性率化、高伸び化の点で実用的でなくなり、500部を超えると硬化が非常に遅くなる傾向にある。

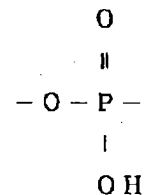
【0037】本発明の組成物には、必要に応じて硬化促進剤、充填剤、その他の添加剤などを加えてもよい。

【0038】本発明に使用し得る硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物などが挙げられる。

【0039】前記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジブチルスズフタレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズメトキシドなどが挙げられる。

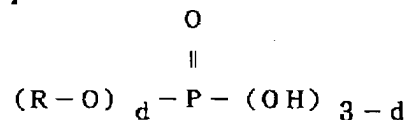
【0040】また、前記酸性リン酸エステルとは、

【化14】



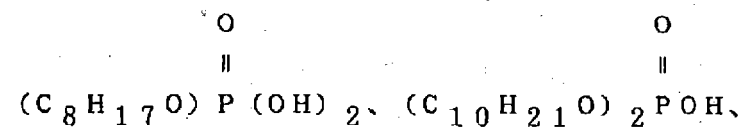
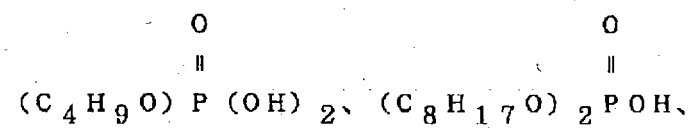
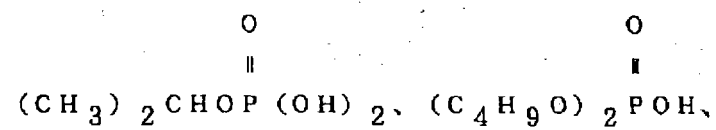
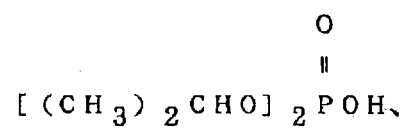
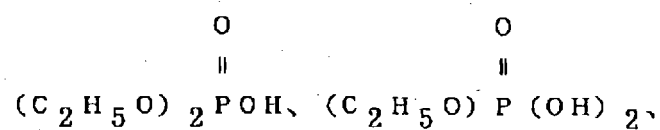
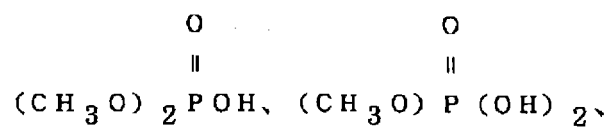
部分を含むリン酸エステルのことであり、たとえば、

【化15】

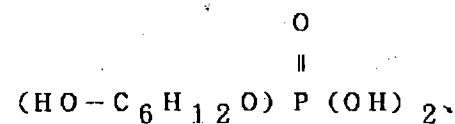
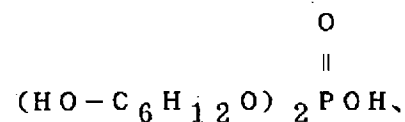
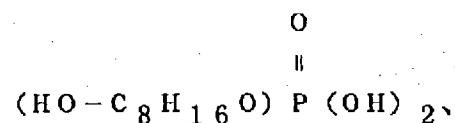
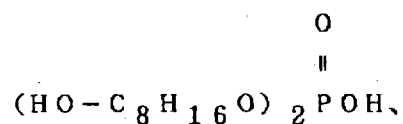
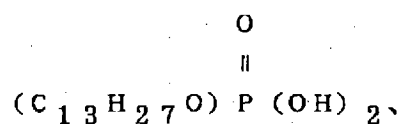
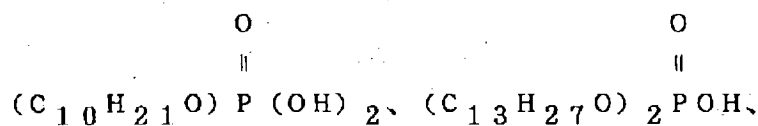


(式中、dは1または2、Rは有機残基を示す。)で示される有機酸性リン酸エステルなど、具体的には

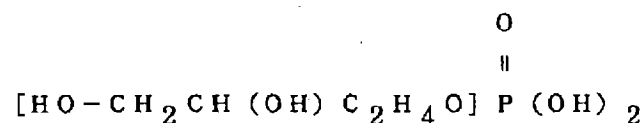
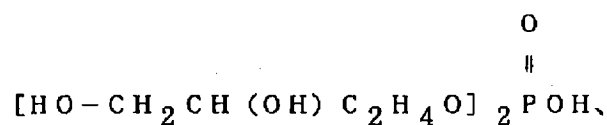
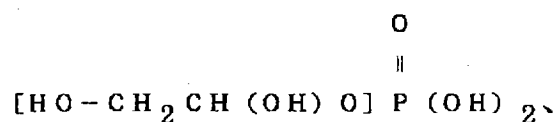
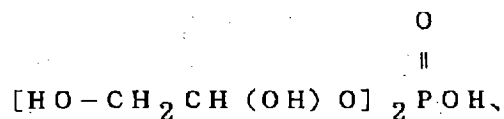
【化16】



【化17】



【化18】



などが挙げられる。

【0041】さらに、前記有機チタネート化合物としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルが挙げられる。

【0042】前記充填剤としては、たとえば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、

カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0043】前記その他の添加剤としては、たとえば水添ヒマシ油、有機ベントナイトなどのタレ防止剤、着色剤、老化防止剤などが挙げられる。

【0044】また、本発明の組成物には、可塑剤として

ジオクチルフタレートなどの低分子量の可塑剤を本発明の効果が達成される限り併用してもよいことはもちろんである。

【0045】前記のごとき本発明の組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、密封材組成物、型取り用材料、注型ゴム材料、発泡材料などとして有用に使用することができる。

【0046】たとえば建築用シーリング剤として適用する場合、オキシアルキレン系重合体(A)100部に対して、炭酸カルシウム、タルク、カオリンなどの無機充填剤を通常10~300部加え、さらに必要に応じて酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料や紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤などの老化防止剤、乾性油、合成乾性油などの空気乾燥性化合物を適量加えたのち、ニーダーやペイントロールなどで充分均一に混練したものを施工して空気中の湿気にさらすことによって、速やかに、たとえば1時間~数日間程度で硬化し、良好な耐候性、透明性、引張り伸びを示すゴム弾性体が得られる。

【0047】塗料として適用した場合も前記と同様に硬化し、一般に考えられるよりもはるかに高い引張り伸びおよび耐候性を示す硬化物がえられ、建築用の高弾性塗料、コンクリート構造物のプライマー、防水剤などとして優れた特性を示す。

【0048】また、塗膜防水剤として適用した場合、破断強度と伸びとのバランスに優れ、また耐久性、耐水性が良好なため、既存の技術によるものよりフクレ、剥離などの劣化が改善される。

【0049】さらに、接着剤として適用した場合、接着強度に優れ、とくに剥離接着強度と剪断接着強度とのバランスのとれた接着剤として、構造用接着剤への応用が期待される。

【0050】本発明の組成物から得られる硬化物の上にアルキッド系塗料を塗布する際、組成物がほぼ完全に硬化してから塗装するのが、硬化物特性がよくなったものの上に塗装できるため塗装しやすいことや、硬化に必要な水分の供給が塗膜により妨げられない、などの点から好ましい。しかし、組成物がタックフリーの状態、表面層が固化している状態になれば塗装し得る。

【0051】前記アルキッド系塗料にはとくに限定はなく、多塩基酸(無水フタル酸、無水マレイン酸など)と多価アルコール(グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、トリメチロールエタンなど)との縮合物を脂肪油または脂肪酸(アマニ油、大豆油、ヒマシ油、サフラワー油など)で変性したいわゆる油変性アルキッド樹脂や、アルキッド樹脂を各種の樹脂あるいはビニル単量体などで変性した変性アルキッド樹脂を塗膜形成の主要素とする塗料のことであり、車輛用、航空機用、工業用などの塗装に使用されるアルキッド樹脂ワニスやアルキッド樹脂エナメル、建築用、鉄橋用、船舶用

などの塗装に使用されるアルキッド樹脂調合ペイント(合成樹脂調合ペイントともいわれる)、自動車、機械、電気製品、家具などの下地塗料として使用されるアルキッド樹脂下地塗料など、いずれの形態のものでもよい。とくに汎用される乾性油量の多い長油アルキッド塗料において効果が顕著である。

【0052】前記アルキッド系塗料は、油性塗料と比べて乾燥が早く、この塗膜は固くて光沢があり、付着性、耐候性、耐油性、抵抗性などほとんどの点で優れており、その物性は変性油の種類、油長、変性の種類などにより広い範囲で調節ができるため、各種用途に使用されている塗料である。

【0053】本発明の組成物は、硬化物表面へのアルキッド系塗料の塗装性に優れるが、組成物自体も粘度が低いため、作業性に優れている。

【0054】

【実施例】つぎに、本発明の組成物を実施例に基づき具体的に説明する。

【0055】合成例1

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量約8,000のオキシプロピレン系重合体800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)の8.9gをイソプロピルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン160mlに溶解させた溶液)0.34mlを加えたのち、80℃で6時間反応させた。

【0056】反応溶液中の残存ヒドロシル基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。また、NMR法により反応性ケイ素基の定量をしたところ、分子末端に $(CH_3O)_2Si(CH_3)CH_2CH_2CH_2O-$ 基を1分子当たり約1.7個有するオキシプロピレン系重合体が得られていた。

【0057】実施例1および比較例1~2

表1に示すように、合成例1で得られたオキシプロピレン系重合体(A)と、表1に示す高分子量オキシアルキレン系重合体(B)などの成分を配合し、充分混合し、組成物を作製した。得られた組成物の粘度を表1に示す。

【0058】さらに、該組成物を用いて、厚さ3mmのシート状物を作製して室温で一日硬化させた後、アルキッドペイント(商品名ロックコート、ロックペイント(株)製)を塗布し、表1に示す日数置いた場合のアルキッドペイントの硬化性を調べた。結果を表1に示す。

【0059】なお、表1において、高分子量オキシアルキレン系重合体(B)の欄の①は数平均分子量が9,000で M_w/M_n が1.25の両末端がアリルエーテル基であるオキシプロピレン重合体、②は数平均分子量が7,500で M_w/M_n が1.8の両末端がアリルエー

テル基であるオキシプロピレン重合体、③は数平均分子量が5,200で M_w/M_n が1.6の両末端がアリルエーテル基であるオキシプロピレン重合体である。分子量及び分子量分布の測定は、東ソー製高速GPC装置HLC-8020を使用し、カラムとしてTSKゲルG3000HとG4000Hを直列に接続したもの、溶媒としてTHF、測定温度として40.0℃、溶媒流量として1.0ml/min、試料溶液として0.05gの試料

を10ccのTHFに溶解したものを使用して行なった。

【0060】また、アルキッドペイントの硬化性の欄の記号については、○は塗布したペイントが完全に硬化すること、△は塗布したペイントが硬化するが表面にベタつきが残ることを表わす。

【0061】

【表1】

			実施例 1	比較例 1	比較例 2
組成物 (部)	合成例 1 のオキシプロピレン系重合体 (A)		1 0 0	1 0 0	1 0 0
	高分子量 オキシアルキレン系重合体 (B)	①	4 0	—	—
		②	—	4 0	—
		③	—	—	4 0
	炭酸カルシウム * 1		1 4 0	1 4 0	1 4 0
	二酸化チタン * 2		2 0	2 0	2 0
	タレ防止剤 * 3		2	2	2
	アミノシラン化合物 * 4		2	2	2
	硬化促進剤 * 5		2	2	2
組成物粘度 (ポイズ)			13, 000	18, 000	12, 600
アルキッドペイントの硬化性					
1 日目			○	△	△
3 日目			○	○	△

*1：白石工業㈱製のCCR

*2：石原産業㈱製のルチル型酸化チタンR-820

*3：水添ヒマシ油

*4：日本ユニカー㈱製のA-1120

*5：三共有機合成㈱製の#918

表1の結果から、本発明の組成物から得られる硬化物の上に塗装されたアルキッド系塗料の乾燥性が良好であることがわかる。

【0062】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、粘度が低い

め作業性が良い。また、本発明の硬化性組成物から得られる硬化物は、その上に通常の条件でアルキッド系塗料を塗装して乾燥させることができ、良好なアルキッド系塗料塗膜を形成することができ、また可塑化効果もすぐれている。